

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85114908.8

51 Int. Cl.⁴: **C 07 F 9/53**
C 07 F 9/65, C 08 K 5/53

22 Anmeldetag: 25.11.85

30 Priorität: 27.11.84 DE 3443221

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 11.06.86 Patentblatt 86/24

64 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Espe Fabrik Pharmazeutischer Präparate
 GmbH

D-8031 Seefeld / Obb(DE)

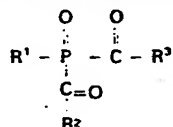
72 Erfinder: Ellrich, Klaus, Dr.
 Bruno-Walter-Ring 34
 D-8000 München 81(DE)

73 Erfinder: Herzig, Christian, Dr.
 Mehringerstrasse 80
 D-8263 Burghausen(DE)

74 Vertreter: Abitz, Walter, Dr.-Ing. et al,
 Abitz, Morf, Gritschneider, Freiherr von Wittgenstein
 Postfach 86 01 09
 D-8000 München 86(DE)

54 Bisacylphosphinoxide, ihre Herstellung und Verwendung.

57 Bisacylphosphinoxide der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

R¹ z.B. einen gradkettigen oder verzweigten C₁₋₁₈-Alkyl-rest,
 einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl
 oder Biphenylylrest,

einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl
 oder Biphenylylrest, der substituiert ist durch F,
 Cl, Br, J, C₁-C₁₂-Alkyl und/oder C₁-C₁₁-Alkoxy,

oder
 einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen hetero-
 cyclischen Ring, und

R² und R³, die gleich oder verschieden sind,

einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl
 oder Biphenylylrest

einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl
 oder Biphenylylrest, der substituiert ist durch F,
 Cl, Br, J, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy,

oder
 einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen hetero-
 cyclischen Ring, oder

R² und R³ miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der 4 -
 10 Kohlenstoffatome enthält und durch 1 - 6
 C₁₋₄-Alkylreste substituiert sein kann.

Die Verbindungen werden hergestellt durch Oxidation der
 entsprechenden Bisacylphosphine. Die Verbindungen eignen
 sich als Initiatoren für die Photopolymerisation von Verbin-
 dungen mit CC-Doppelbindungen.

1

Bisacylphosphinoxide, ihre Herstellung und Verwendung

5

B e s c h r e i b u n g

10 Die Erfindung betrifft neue Bisacylphosphinoxide, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.

Es sind bereits eine Reihe von Photoinitiatoren auf der Basis der Acylphosphine bekannt, z. B. werden in der US-PS
15 3 668 093 und der DE-OS 3 020 092 Acylphosphine als Photoinitiatoren beschrieben. In den europäischen Veröffentlichungsschriften 0 073 413, 0 007 508, 0 057 474 werden Monoacylphosphinoxide als Photoinitiatoren beschrieben.

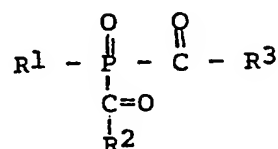
20

Photopolymerisierbare Massen, die mit Initiatorsystemen aus der US-PS 3 668 093 gehärtet werden, zeigen eine ungenügende Farbstabilität. Photopolymerisierbare Massen, die mit Initiatorsystemen aus der US-PS 3 668 093, der
25 DE-OS 3 020 092 und den europäischen Veröffentlichungsschriften 0 073 423, 0 007 508 und 0 057 474 gehärtet werden, ergeben nur geringe Aushärtungstiefen und Aushärtungsgeschwindigkeiten und zeigen noch nicht befriedigende Lagerstabilitäten. Nachteilig ist ferner, dass diese Verbindungen im Bereich des sichtbaren Lichtes, d.h. Wellenlänge > 400 nm, nur eine geringe Absorption haben, so dass
30 in diesem Bereich nur geringe Lichtausbeuten erzielt werden können. Gerade die Verwendung dieses "ungefährlichen" Lichts ist aber für viele Anwendungszwecke, z.B. im dentalen Bereich, unumgänglich.

35

1 Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von neuen
Acylphosphinoxiden.

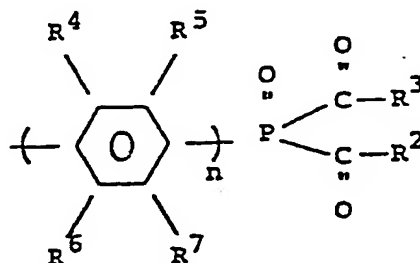
Gegenstand der Erfindung sind Bisacylphosphinoxide der all-
5 gemeinen Formel



10

worin bedeuten:

R^1 einen gradkettigen oder verzweigten C_{1-18} Alkylrest,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl-
oder Biphenylylrest,
15 einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-
oder Biphenylylrest, der substituiert ist
durch F, Cl, Br, J, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl und/oder
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy,
20 einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen
heterocyclischen Ring oder
einen Rest der allgemeinen Formel:



II

30

35

n	1 oder 2 und
R ⁴ , R ⁵ , R ⁶ und R ⁷	H, C ₁₋₄ -Alkyl, C ₁₋₄ -Alkoxy, F, Cl oder Br;

R² und R³, die gleich oder verschieden sind,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-,
Naphthyl-, oder Biphenylylrest,
einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-,
Naphthyl-, oder Biphenylylrest, der
substituiert ist durch F, Cl, Br, J,
C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy, oder
einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen
heterocyclischen Ring; oder

R² und R³ miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der 4 - 10 Kohlenstoffatome enthält und durch 1-6 C₁₋₄-Alkylreste substituiert sein kann.

Die erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxide zeigen eine sehr gute Reaktivität als Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Monomere mit mindestens einer CC-Mehrfachbindung und Mischungen derselben miteinander und mit bekannten Zusatzstoffen. Die erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxide eignen sich besonders gut als Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Dentalmassen, wie Zahnfüllmassen, K + B-Materialien, Seal- und Bond-Lösungen. Ausserdem eignen sich die erfindungsgemässen Photoinitiatoren zur Herstellung von photopolymerisierbaren Massen, die als Formteile Verwendung finden können. Erwähnt seien weiterhin z. B. Folien, Filme oder Überzüge. Die mit den erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxiden hergestellten photopolymerisierbaren Massen sind hinsichtlich der Farb- und Lagerstabilität und der erzielbaren Aushärtungstiefen und Aushärtungsgeschwindigkeiten

- 1 den mit bisher bekannten Photoinitiatoren hergestellten
photopolymerisierbaren Massen weit überlegen.

- Ein weiterer Vorteil ist die geringe Sauerstoffinhibierung ,
5 bei der Photopolymerisation mit den erfindungsgemässen Bis-
acylphosphinoxiden.

- Vorzugsweise bedeutet R¹ Decyl, Phenyl, Naphthyl, 4-Bi-
phenylyl, 2-Methylphenyl, 1-Methylnaphthyl, 2,5-Dimethyl-
10 phenyl, 4-Propylphenyl, 4-Octylphenyl, 4-Chlorphenyl oder
4-Ethoxyphenyl.

- Vorzugsweise bedeuten R² und R³ Phenylreste, deren Substi-
tuenten in 2- und 6-Stellung, oder Naphthylreste, deren
15 Substituent in 2-Stellung stehen, insbesondere bedeuten
R² und R³ Phenyl, Naphthyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Di-
methoxyphenyl, 2-Methylnaphthyl, 2-Methoxynaphthyl, 2,6-
Dimethylphenyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl.

- 20 Beispiele für R¹ = C₁₋₁₈-Alkyl sind Methyl, Propyl, i-Butyl,
t-Butyl, i-Pentyl, Octyl und Decyl.

- Beispiele für C_{1-C12}-Alkylreste in R¹ = alkyl- oder
alkoxy-substituierter Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-,
25 Naphthyl- oder Biphenylylrest sind Methyl, Ethyl, n-
Propyl, i-, t- oder n-Butyl, Pentyl, Octyl und Decyl.

Beispiele für C₁₋₄-Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl,
i-Propyl, i-Butyl, t-Butyl und n-Butyl.

- 30 Als Beispiele für erfindungsgemässe Bisacylphosphinoxide
seien genannt:

- Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenylphosphinoxid
35 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid

- 1 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-biphenylylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-propylphenylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2-naphthylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-1-naphthylphosphinoxid
- 5 Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-chlorphenylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,4-dimethoxyphenylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-decylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-octylphenylphosphinoxid
Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
- 10 Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-phenylphosphinoxid
Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlor-3,4,5-trimethoxybenzoyl)-2,5-dimethyl-
phenylphosphinoxid
Bis(2,6-dichlor-3,4,5-trimethoxybenzoyl)-4-ethoxyphenyl-
phosphinoxid
- 15 Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-phenylphosphinoxid
Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-4-biphenylylphosphinoxid
Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid
- 20 Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-2-naphthylphosphinoxid
Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-4-propylphenylphosphinoxid
Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-2,5-dimethylphosphinoxid
Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid
Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-4-biphenylylphosphinoxid
- 25 Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-2-naphthylphosphinoxid
Bis(2-chlor-1-naphthoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid

Die Herstellung der Bisacylphosphinoxide erfolgt erfindungsgemäss durch Oxidation der zum Teil bereits bekannten Bisacylphosphine. Als Oxidationsmittel dienen z.B. O₂, NO₂, H₂O₂ und andere dem Fachmann geläufige Oxidationsmittel.

Die gewünschten Bisacylphosphine erhält man beispielsweise durch Reaktion der monosubstituierten Phosphine der Formel

- 1 R^1PH_2 mit stöchiometrischen Mengen Acylchlorid R^2COCl ,
 R^3COCl . (R^1 , R^2 und R^3 haben die im Patentanspruch 1 be-
schriebenen Bedeutungen). Hierbei erfolgt die HCl -Elimi-
nierung in an sich bekannter Weise, vorteilhaft unter Ver-
5 wendung einer Hilfsbase, z.B. eines tertiären Amins.

Als photopolymerisierbare Monomere eignen sich die dem
Fachmann bekannten Verbindungen und Stoffe mit poly-
merisierbaren CC -Doppelbindungen, die vorteilhafter-
10 weise durch z.B. Aryl-, Carbonyl-, Ester-, Carboxy-
oder Cyanidgruppen aktiviert sind. Genannt seien bei-
spielsweise Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren
Ester mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit bis zu
20 Kohlenstoffatomen, wie Methylmethacrylat, Ethyl-
15 methacrylat, Triethylenglykol-dimethacrylat. Weiterhin
verwendet werden können Acryl- und Methacrylderivate
des Bisphenol A, z.B. die in der DE-PS 1 921 869 und der
US-PS 3 066 112 genannten Monomere.

- 20 Verwendet werden können ausserdem Alkandioldiacrylate
und Alkandioldimethacrylate, wie 1,6-Hexandioldi(meth)-
acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, Tri- oder
Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat und die in der
DE-PS 2 816 823 genannten Diacrylsäure- und Dimeth-
25 acrylsäureester des Bis-hydroxymethyltricyclo[5.2.1.0.2,6]-
decans. Weiterhin verwendet werden können die Reaktions-
produkte aus Diisocyanaten und Hydroxyalkyl(meth)acrylaten,
wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 312 559 beschrieben
sind, Addukte aus Diisocyanaten und 2,2-Propan-bis-3-
30 (4-phenoxy)-1,2-hydroxypropan-1-methacrylat nach der
US-PS 3 629 187 sowie die Addukte aus Isocyanaten

1 und Methacroylalkylethern, -alkoxybenzolen bzw. -alkoxy-
cycloalkanen, wie sie in der europäischen Veröffent-
lichungsschrift 44 352 beschrieben sind, verwendet werden.

5 Selbstverständlich können auch Gemische aus geeigneten
Monomeren verwendet werden.

Weiterhin können aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol
und dessen Derivate, z.B. α -Alkylderivate des Styrols, wie
10 α -Methylstyrol und Vinyltoluol, verwendet werden.

Als polymerisierbare höhermolekulare Verbindungen sind bei-
spielsweise geeignet: Ungesättigte Polyester, hergestellt
durch Umsetzung von α, β ungesättigten Dicarbonsäuren - ge-
15 gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten Dicarbonsäuren -
mit Alkandiolen.

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammen-
setzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann
20 geläufig ist, können in bekannter Weise gesättigte und/oder
ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe, wie In-
hibitoren gegen die thermische Polymerisation, Pigmente,
Farbstoffe, Peroxide und Füllstoffe, zugesetzt sein. Solche
Gemische sind dem Fachmann bekannt. Art und Menge der Zu-
25 sätze hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab. Die er-
findungsgemässen Bisacylphosphinoxide werden dabei im all-
gemeinen in einer Konzentration von 0,01 - 15 Gew.-%, vor-
zugsweise 0,05 - 5 Gew.-%, bezogen auf die photopolymeri-
sierbare Masse, eingesetzt. Sie können gegebenenfalls mit
30 Beschleunigern und/oder anderen Photoinitiatoren kombiniert
werden. Dem Fachmann bekannte Beschleuniger sind z. B. se-
kundäre und/oder tertiäre Amine, Phosphite, Sulfin- und
Barbitursäurederivate. Ferner können die Bisacylphosphin-

1 oxide, gegebenenfalls in Anwesenheit der oben bezeichneten
Beschleuniger, in Kombination mit anderen Photoinitiatoren
zur Lichthärtung photopolymerisierbarer Massen eingesetzt
werden. Solche anderen Photoinitiatoren sind z.B. aroma-
5 tische Ketone, wie Benzilketale, Benzoinether, Benzoin-
ester, Thioxanthone und 1,2-Diketone, z.B. Campherchinon.

Als Strahlungsquellen für das die Polymerisation solcher
Mischungen auslösende Licht verwendet man im allgemeinen
10 solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der
erfindungsgemässen Verbindungen aussenden, d.h. zwischen
200 und 500 nm. Besonders geeignet für die Aushärtung von
Dentalmassen ist Licht einer Wellenlänge zwischen 400 und
500 nm. Besonders geeignet sind hierfür gegebenenfalls
15 dotierte Quecksilber-Niederdruck-, Mitteldruck- und Hoch-
druckstrahler, superaktinische Leuchtstoffröhren, Impuls-
strahler sowie Glühlampen, beispielsweise Halogenlampen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemässen Bisacyl-
20 phosphinoxide ist, dass sie sich als Photoinitiatoren
eignen, mit denen die Photopolymerisation mit länger-
welligeren und damit ungefährlicheren Lichtquellen, wie
Leuchtstoffröhren, oder die Härtung mit Sonnenlicht mög-
lich ist.

25

Beispiel 1 (Herstellung)

a) Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphin

30 Zu 46,6 g 2,6-Dichlorbenzoylchlorid in 60 ml Toluol
gibt man bei 20°C 13,8 g 2,5-Dimethylphenylphosphin.
Das Gemisch wird auf 90°C erhitzt, worauf man inner-
halb von 5 Minuten 22,2 g trockenes Triethylamin zu-

35

1 gibt. Zur Vervollständigung der Umsetzung rührt man bei
gleicher Temperatur noch 5 Stunden. Nach Verdünnung des
Reaktionsgemisches wäscht man 2 x mit Wasser und ver-
dünnter Bicarbonatlösung, trocknet die organische Phase
5 und engt sie im Vakuum ein. Man erhält die Titelverbin-
dung als gelbe kristalline Masse mit einer Reinheit von
> 95 % (HPLC).
Ausbeute: 50 g

10 b) Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid
Das rohe Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-
phosphin (50 g) wird in 1 l Acetonitril gelöst, mit
150 ml 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt und 1 Stunde
auf 60°C erwärmt. Unter Farbvertiefung bildet sich das
15 Phosphinoxid, welches nach Wasserzugabe und Abkühlen
kristallin ausfällt. Umkristallisation aus Aceto-
nitril/Wasser liefert 37 g der Titelverbindung (74 % d.
Th. über 2 Stufen)
Fp: 172°C
20 UV: $\lambda_{\text{max.}} = 366 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{mol}} = 1065$)
31P-NMR: $\delta = +9,1 \text{ ppm}$ (gegen $\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ext.}$)
1H-NMR: $\delta = 2,30 \text{ ppm}$ (s; 3 H)
2,65 ppm (d, J(PCCCH) = 1 Hz; 3 H)
7,05 - 7,35 ppm (m; 8 H)
25 7,26 ppm (d, J(PCCH) = 13 Hz; 1 H)
IR: $\gamma(\text{C=O}) = 1703 \text{ cm}^{-1}$
 $\gamma(\text{P=O}) = 1200 \text{ cm}^{-1}$
Elementaranalyse: $\text{C}_{22} \text{H}_{15} \text{Cl}_4 \text{O}_3 \text{P}$ (500,14)
berechnet: C 52,83 % H 3,02 % Cl 28,36 %
30 gefunden: C 52,72 % H 3,07 % Cl 28,04 %

Analog werden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindun-
gen erhalten.

Tabelle 1

	Schmelzpunkt	31P-NMR	UV		ξ_{mol} bei
			$\lambda_{\text{max.}}$	(ξ_{mol})	
			$\lambda_{\text{max.}}$	(ξ_{mol})	400 nm
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenylphosphinoxid	193 - 194°C	2,9 ppm	363 nm (1130)		607
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid	161 - 164°C	9,1 ppm	360 nm (11065)		580
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid	173 - 174°C	4,2 ppm	364 nm (11640)		690
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-octylphenylphosphinoxid	141 - 142°C	4,1 ppm	390 nm (670)		620
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-decylphosphinoxid	95 - 96°C	25,9 ppm	407 nm (480)		470
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-biphenylphosphinoxid	209 - 210°C	3,2 ppm	364 nm (2060)		800
Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid	50°C*	17,6 ppm	---		505
Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-phenylphosphinoxid	174 - 176°C	8,6 ppm	---		550
Bis(2,6-dichlor-3,4,5-trimethoxybenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid	123 - 124°C	8,7 ppm	---		640
Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid	189 - 193°C	8,8 ppm	323 nm (4900)		1040
Bis(2-methyl-1-naphthoyl)-4-biphenylphosphinoxid	197 - 199°C	9,1 ppm	350 nm (5600)		1680
Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid	191 - 192°C	21,0 ppm	---		2550
Bis(2-methoxy-1-naphthoyl)-4-ethoxyphenylphosphinoxid	191 - 192°C	12,2 ppm	---		2700

*Erweichungspunkt

1 Beispiel 2 (Verwendung)

70 Gewichtsteile Bis-acryloxymethyl-tricyclo-[5.2.1.0.2,6]-
decan und

30 Gewichtsteile 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxy-
5 propoxy)phenylpropan (Bis-GMA)

werden unter vorsichtigem Erwärmen so lange gerührt, bis
eine klare Lösung I entsteht.

10 Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung I werden 0,5
Gewichtsprozent Photoinitiator gegeben und so lange ge-
rührt, bis eine klare Lösung vorliegt.

Die erhaltenen Lösungen werden in einen zylindrischen Kör-
per (Ø 5 mm, Länge 8 mm und bei grösseren Schichtdicken
15 20 mm) eingefüllt. Anschliessend belichtet man mit einem
handelsüblichen dentalen Bestrahlungsgerät (Elipar-Visio/
Espe) 20 Sekunden lang, nimmt das Polymerisat aus dem
Zylinder, entfernt die weichen oder gelartigen, nicht
durchpolymerisierten Bestandteile mit einem Kunststoff-
20 spatel und misst die erzielte Schichtdicke. Hierzu werden
die Lösungen vor der Polymerisation 1 Tag bzw. 1 Monat un-
ter Lichtausschluss gelagert. Die Ergebnisse sind in
Tabelle 2 aufgelistet.

25

30

35

Tabelle 2

Photoinitiator	Schichtdicke (mm) nach 24 h 1 Monat	Prozentualer Schichtdicken- abfall	Extinktion bei 400 nm
2,6-Dichlorbenzoyl-diphenyl- phosphinoxid (eur. Veröffentlichungs- schrift 7 508)	7	6,5	7 % 190
2,6-Dichlorbenzoyl-bis(2,5-di- methylphenyl)-phosphinoxid	5,1	4,1	20 % 440
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenyl- phosphinoxid (erfindungsgemäss)	15	14,5	3 % 607
Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-di- methylphenylphosphinoxid (erfindungsgemäss)	15	14,5	3 % 580

- 1 Die erfindungsgemässen Bisacylphosphinoxide weisen gegen-
über den im Stand der Technik bekannten Monoacylphosphin-
oxiden überraschend erhöhte Extinktion im Wellenbereich
>400nm auf, erzielen mehr als die doppelte Schichtdicke
5 und sind auch nach einem Monat in ihrer Leistung lediglich
um 3 % (gegenüber 7 - 20 % bei den Monoacylphosphinoxiden)
abgefallen.

Beispiel 3 (Verwendung)

- 10 Herstellung einer photopolymerisierbaren Zahnfüllmasse
(Composite).

Aus 35 Gewichtsteilen Bis-acryloxymethyl-tricyclo-
[5.2.1.0.2,6]-decan

- 15 15 Gewichtsteilen Bis-GMA und
7 Gewichtsteilen silanisierter pyrogener Kieselsäure
wird eine Vormischung geknetet.

- 1,84 g dieser Vormischung und 1,66 g Lösung I aus Beispiel
2 werden 5 Minuten vorgeknetet. Anschliessend werden in
20 kleinen Portionen insgesamt 15 g silanisierter und zahn-
ähnlich pigmentierter Quarz (mittlere Korngrösse ca. 6 µm)
zugegeben und zu einer Zahnfüllmasse mit einheitlicher
pastöser Konsistenz verknetet. Füllt man die Paste in die
25 im Beispiel 2 beschriebene Form, so erhält man nach 20 sec.
Belichtung eine durchpolymerisierte Schichtdicke von 5 mm.
Die Druckfestigkeit des Polymerisats beträgt 300 MPa.

Beispiel 4 (Verwendung)

- 30 Zahnfüllmassen, die nach Beispiel 3 unter Verwendung der in
Tabelle 3 angegebenen Photoinitiatoren hergestellt wurden,
werden in zylindrische Körper (Ø 3 mm, Höhe 3 mm) gefüllt,

- 1 in deren Mitte mit einem Temperaturfühler die Temperatur während der Polymerisation gemessen werden kann. Nach 20 Sekunden Belichtungszeit mit einem handelsüblichen dentalen Bestrahlungsgerät (Elipar-Visio-Lampe/Espe) werden die
- 5 Körper entnommen und mit Toluol die Schmierschicht entfernt. Aus der Gewichts Differenz wird die Schmierschichtmenge in mg/cm² jeweils an der oberen und unteren Zylinderfläche errechnet. Ausserdem wird der zeitliche Temperaturverlauf mit dem Thermofühler und einem angeschlossenen Messinstrument verfolgt. Ergebnisse sind nachfolgend angegeben.

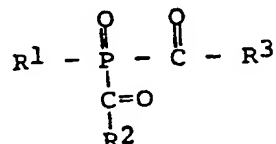
Tabelle 3

15	Photoinitiator	T _{max} . (°C)	Zeit zur Erreichung der T _{max} . (sec.)	Schmier- schicht (mg/cm ²)
20	2,4,6-Trimethylbenzoyl-di-phenylphosphinoxid (eur. Veröffentlichungsschrift 7 508)	39,8	18	1,8/2,0
25	Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-phosphinoxid (erfindungsgemäss)	43,7	16	1,0/1,1

- Es zeigt sich, dass das erfindungsgemässe Bisacylphosphinoxid gegenüber dem Initiator des Stands der Technik eine
- 30 höhere Polymerisationsgeschwindigkeit und geringe Sauerstoffinhibierung aufweist.

P a t e n t a n s p r ü c h e
für alle Staaten ausser Österreich

1. Bisacylphosphinoxide der allgemeinen Formel



I

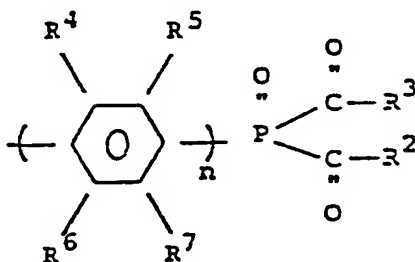
worin bedeuten:

R^1 einen gradkettigen oder verzweigten C_{1-18} Alkylrest,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl-
oder Biphenylylrest,

einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-
oder Biphenylylrest, der substituiert ist
durch F, Cl, Br, J, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl und/oder
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy,

einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen
heterocyclischen Ring oder

einen Rest der allgemeinen Formel:



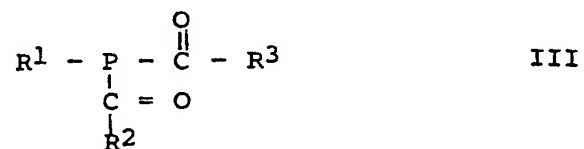
II

worin bedeuten:

n 1 oder 2 und
 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ und R^7 H, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy,
F, Cl oder Br;

- 1 R² und R³, die gleich oder verschieden sind,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-,
Naphthyl oder Biphenylylrest,
einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-,
5 Naphthyl oder Biphenylylrest, der
substituiert ist durch F, Cl, Br, J,
C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy, oder
einen S- oder N-haltigen 5- oder
6-gliedrigen
10 heterocyclischen Ring; oder
R² und R³ miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der
4 - 10 Kohlenstoffatome enthält und durch
1 - 6 C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann.
- 15 2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass R¹ Decyl, Phenyl, Naphthyl, 4-Biphenylyl, 2-Methyl-
phenyl, 1-Methylnaphthyl, 2,5-Dimethylphenyl, 4-Propyl-
phenyl, 4-Octylphenyl, 4-Chlorphenyl oder 4-Ethoxy-
phenyl bedeutet.
- 20 3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass R² und R³ Phenylreste, deren Substituen-
ten in 2- und 6-Stellung, oder Naphthylreste, deren
Substituent in 2-Stellung stehen, bedeuten.
- 25 4. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass R² und R³ Phenyl, Naphthyl, 2,6-Dichlor-
phenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2-Methylnaphthyl, 2-
Methoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl oder 2,4,6-Tri-
30 methylphenyl bedeuten.
5. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, dass R² und R³ die gleiche Be-
deutung aufweisen.
- 35 6. Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenylphosphinoxid.
7. Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenylphosphinoxid.

- 1 8. Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenylphosphinoxid.
9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen des Anspruchs
1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bisacylphosphin
5 der allgemeinen Formel



10

oxidiert.

10. Verwendung der Verbindungen des Anspruchs 1 als Photo-
15 initiatoren in photopolymerisierbaren Massen.

20

25

30

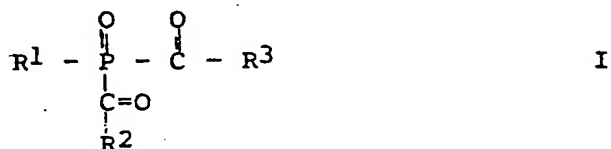
35

1

Patentansprüche für Österreich

1. Verfahren zur Herstellung von Bisacylphosphinoxiden
 5 der allgemeinen Formel

10



worin bedeuten:

15

R^1 einen gradkettigen oder verzweigten C_{1-18} Alkylrest,
 einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl-
 oder Biphenylylrest,

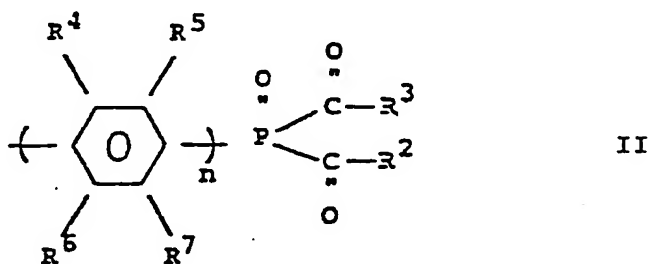
einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl-
 oder Biphenylylrest, der substituiert ist
 durch F, Cl, Br, J, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl und/oder
 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxyl,

20

einen S- oder N-haltigen 5- oder 6-gliedrigen
 heterocyclischen Ring oder

einen Rest der allgemeinen Formel:

25



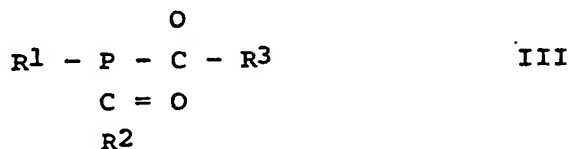
30

worin bedeuten:

35

n 1 oder 2 und
 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ und R^7 H, C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxyl,
 F, Cl oder Br;

- 1 R² und R³, die gleich oder verschieden sind,
einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-,
Naphthyl oder Biphenylylrest,
einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-,
5 Naphthyl oder Biphenylylrest, der
substituiert ist durch F, Cl, Br, J,
C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy, oder
einen S- oder N-haltigen 5- oder
6-gliedrigen
10 heterocyclischen Ring; oder
R² und R³ miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der
4 - 10 Kohlenstoffatome enthält und durch
1 - 6 C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein kann,
dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bisacylphosphin der
15 der allgemeinen Formel



20

worin R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen
haben, oxidiert.

- 25 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Verbindungen III umsetzt, in denen R¹ Decyl,
Phenyl, Naphthyl, 4-Biphenylyl, 2-Methylphenyl,
1-Methylnaphthyl, 2,5-Dimethylphenyl, 4-Propyl-
phenyl, 4-Octylphenyl, 4-Chlorphenyl oder 4-Ethoxy-
30 phenyl bedeutet.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man Verbindungen III umsetzt, in denen
R² und R³ Phenylreste, deren Substituenten in
2- und 6-Stellung, oder Naphthylreste, deren
35 Substituent in 2-Stellung stehen, bedeuten.

- 1 4. Verfahren gemäss Anspruch 1. oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man Verbindungen III umsetzt, in denen
R² und R³ Phenyl, Naphthyl, 2,6-Dichlorphenyl,
2,6-Dimethoxyphenyl, 2-Methylnaphthyl, 2-
5 Methoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl oder 2,4,6-Tri-
methylphenyl bedeuten.
- 5 5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, dass man Verbindungen III um-
10 setzt, in denen R² und R³ die gleiche Be-
deutung aufweisen.
- 6 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-phenylphosphinoxid
15 herstellt.
- 7 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-2,5-dimethylphenyl-
phosphinoxid herstellt.
20
- 8 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenyl-
phosphinoxid herstellt.
- 25 9. Verwendung der gemäss Anspruch 1 hergestellten Ver-
bindungen als Photoinitiatoren in photopolymerisier-
baren Massen.

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)